日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年10月30日

REC'D 2 3 DEC 2004

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-370384

WIPO PCT

[ST. 10/C]:

[JP2003-370384]

出 願 人
Applicant(s):

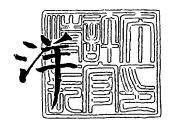
松下電器産業株式会社



SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年12月 9日





ページ:

【書類名】 特許願 【整理番号】 2036450086 【提出日】 平成15年10月30日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C08G 61/00 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 【氏名】 脇田 尚英 【特許出願人】 【識別番号】 000005821 【氏名又は名称】 松下電器產業株式会社 【代理人】 【識別番号】 100097445 【弁理士】 【氏名又は名称】 岩橋 文雄 【選任した代理人】 【識別番号】 100103355 【弁理士】 【氏名又は名称】 坂口 智康 【選任した代理人】 【識別番号】 100109667 【弁理士】 【氏名又は名称】 内藤 浩樹 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 011305 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 9809938



【請求項1】

金属性および半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブ (NT)と液晶性有機化合物を少なくとも混合して、前記液晶性有機化合物の分子を配向させるとともに、前記ナノチューブの分子を配向させるように複合して形成した導電性薄膜。

【請求項2】

前記ナノチューブは、カーボンナノチューブ(CNT)であることを特徴とする請求項1 に記載の導電性薄膜。

【請求項3】

前記液晶性有機化合物がネマチック液晶相およびスメクチック液晶相の少なくとも1種を 有していることを特徴とする請求項1または2に記載の導電性薄膜。

【請求項4】

前記液晶性有機化合物は、電荷輸送の機能を有する化合物であることを特徴とする請求項 1から3のいずれかに記載の導電性薄膜。

【請求項5】

前記液晶性有機化合物が、1 (6 π 電子芳香族環)、m (1 0 π 電子芳香族環)及び/又はn (1 4 π 電子芳香族環)、(ただし、 $1+m+n=1\sim4$ 、1、及びn はそれぞれ0 ~4 の整数を表す)をコアに有することを特徴とする請求項1 から4 のいずれかに記載の導電性薄膜。

【請求項6】

前記液晶性有機化合物が、2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、tーチオフェン環の何れか1種類またはそれ以上をコアに有し、且つほぼ棒状分子構造を有することを特徴とする請求項5に記載の導電性薄膜。

【請求項7】

基板上に形成された薄膜トランジスタであって、前記薄膜トランジスタの半導体層が、半導体性のナノチューブと液晶性有機半導体化合物を混合し、前記液晶性有機半導体化合物の分子を配向させるとともに、前記ナノチューブの分子を配向させるように複合して形成した複合系半導体層を含むように構成した薄膜トランジスタ。

【請求項8】

前記半導体性のナノチューブは、半導体性のカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項7に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項9】

前記液晶性有機半導体化合物の液晶相がネマチック液晶相およびスメクチック液晶相の少なくとも1種を有していることを特徴とする請求項7または8に記載の薄膜トランジスタ

【請求項10】

前記液晶性有機半導体化合物が、l(6π 電子芳香族環)、m(10π 電子芳香族環)及 U/又はn(14π 電子芳香族環)、(ただし、 $1+m+n=1\sim4$ 、1、及Unはそれ ぞれ $0\sim4$ の整数を表す)をコアに有することを特徴とする請求項1から10のいずれかに 記載の薄膜トランジスタ。

【請求項11】

前記液晶性有機半導体化合物が2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、t-チオフェン環の何れか1種類またはそれ以上をコアに有し、且つ棒状分子構造を有することを特徴とする請求項10に記載の薄膜トランジスタ。

【請求項12】

請求項1から11のいずれかに記載の導電性薄膜および薄膜トランジスタの少なくとも1種を少なくとも画素ごとに具備する画像表示装置。

【請求項13】

請求項1から11のいずれかに記載の導電性薄膜および薄膜トランジスタの少なくとも1種を具備した半導体回路装置を有する電子機器。

【書類名】明細書

【発明の名称】導電性薄膜および薄膜トランジスタ

【技術分野】

[0001]

本発明は、ナノチューブと液晶性有機化合物とを複合して形成した導電性薄膜、および半導体層として使用した薄膜トランジスタに関する。

【背景技術】

[0002]

近年、有機化合物からなる有機電子機能材料を用いることで、シリコンを用いた高温プロセスで必要とされる高コストの設備を準備することなく、室温かそれに近い低温でのプロセスで、半導体の性質を示す有機化合物からなる有機半導体を利用した有機半導体薄膜トランジスタ(有機TFT)、有機電界発光素子(有機EL)などの薄膜デバイスや、あるいは有機系の導電性薄膜を利用した電極、配線などを実現できる可能性がある。また、上記薄膜デバイスなどを形成する基板として、機械的フレキシビリティがあり、しなやかな性質を有するプラスチック基板や樹脂フィルムなどを使用すれば、シートライクな、あるいはペーパーライクなディスプレイや電子機器などを実現できる可能性がある。

[0003]

従来の有機電子機能材料技術の1つとして、チオフェン系などの高分子系有機半導体材料など、特に、分子性結晶を除いた有機化合物からなる有機半導体は、0.003~0.01 c m²/V s という依然として低いキャリア移動度であり、実用的ではない。また、高精細な画像表示装置やLSIなどの構成のためには、半導体層としてキャリア移動度をさらに向上させる必要がある。また、電極や配線の形成のためには、さらに高い電気伝導率を有する有機材料ベースの有機電子機能材料とする必要がある。

[0004]

一方、ナノ構造からなるナノチューブ(NT)、特にカーボン(C)から作成された無 機化合物であるカーボンナノチューブ(CNT)は、導電性が非常に良好で、機械的強度 が高く化学的熱的にもたいへん安定しており、昨今多くの研究がなされている。カーボン ナノチューブは、ナノメーターオーダーである極小の直径と、ミクロンオーダーの長さを 有していて、アスペクト比が非常に大きく、理想的な1次元システムに限りなく近い。カ ーボンナノチューブには、分子構造の対象性により直径と螺旋度に応じて、高電気伝導率 を有する金属性、または直径に反比例する大きさのバンドギャップを有する半導体性の性 質を有するものが作成される。通常、カーボンナノチューブは、その合成の際に上記金属 性のものと半導体性のものが、例えば約1:2などの比率で含まれたカーボンナノチュー ブ混合物として作成される。金属性のカーボンナノチューブは、高い電気伝導率の値を有 しているので良好な配線材料やその他の微小な形状のデバイスの導電性部分などに使用で きる可能性がある。また、少なくともカーボンナノチューブを上記薄膜トランジスタの半 導体層などとして利用する場合には、半導体性のものを使用する必要がある。その半導体 性のカーボンナノチューブを半導体層として形成した薄膜トランジスタは、チャネルのキ ャリア移動度が大きく、1000~1500cm² /Vsというたいへん高い値が得られ ている。

[0005]

上記のような高い値のキャリア移動度を有するカーボンナノチューブを使用した従来の技術として、直径約1.4 n mのカーボンナノチューブを適度の分散密度で分散配置し、約1.4 n mの厚さの半導体層を形成するナノチューブ型の薄膜トランジスタの研究が報告されている(例えば、非特許文献1参照)。

[0006]

図6は、従来例のカーボンナノチュープを使用した薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図である。非特許文献1によれば、図6に示すように、薄膜トランジスタ60は、ゲート電極を兼ねるp⁺シリコン基板61上の熱酸化シリコンからなる厚さ150nmのゲート絶縁膜62上に、直径1.4nmの半導体系カーボンナノチュープを適度の分散密度

で分散配置し、厚さ1.4nmの半導体層63を形成している。そして、半導体層63の 上に、チタン(Ti)あるいはコバルト(Co)金属を蒸着し、カーボンナノチューブと のコンタクト部66、67がチタンカーバイトあるいはコバルトからなるソース電板64 、ドレイン電極65を両側に形成することで、チャネルのキャリア移動度が大きい値を有 し、良好な特性を有するナノチューブ型のトランジスタとしている。

[0007]

しかし、非特許文献1の技術により、優れた特性を有する上記ナノチューブのみを、そ の分散密度を一定にして分散したり、さらに形状が極小のTFT構造において、ナノ構造 の多数本のナノチューブのみを重ねずに並列配列させて固定することは、製造プロセス的 に困難であり、さらにプラスチック基板のようなしなやかなフレキシブル基板上で、ナノ チューブのみからなる半導体層形成プロセスを進めることは困難である。

[0008]

プラスチック基板や樹脂フィルムなどは、フレキシブルで耐熱性が低い基板である。低 温プロセスが可能でフレキシブルな有機材料の特質を兼ね備えた材料として、かつ有機化 合物とナノチューブのそれぞれの上記性質を補うために、上記基板上に、有機化合物とナ ノチューブとを混合して複合した複合系化合物により、導電性薄膜あるいは複合系半導体 層を有する半導体層を作成し、その電気伝導率あるいはキャリア移動度を向上させること ができる。

[0009]

しかし、従来、有機化合物とナノチューブとを複合した複合系化合物を形成する場合、 有機化合物とナノチューブとを単に混合するだけの方法では、略一次元形状のナノチュー ブの分子が内部でバラバラに配列する、あるいは配向処理によってナノチューブ分子を配 向させてもその配向度が低い。従って、従来の複合系化合物から形成される導電性薄膜あ るいは半導体層においては、ナノチューブ分子の混合充填密度やナノチューブ分子間の電 子的な接合点密度は低いものになり、例えば、従来の複合系化合物により形成した導電性 薄膜の電気伝導率は、約 $10\Omega^{-1}$ c m $^{-1}$ のような低い値しか得られず、電気伝導率や キャリア移動度を向上させるには限界があるという問題があった。

[0010]

また、フラットパネルディスプレイなどで使用される薄膜トランジスタは、一方の面に 分離したソース電極とドレイン電極を、他方の面にチャネルに対してほぼ中央の位置に占 めるゲート電極によってチャネルが定義される半導体層を伴って構成される。通常、TF Tデバイスの構造は、基板上の層を精密に制御加工して構成する薄膜制御プロセスにより 作製される。これらのTFTには、優れたキャリア移動度の半導体層の形成が求められる 。従って、さらに微小な回路デバイスや高性能電子デバイスや配線材料として、さらに優 れた特性を持つ有機系の電子材料として供するためには、そのキャリア移動度や電気伝導 率をさらにより向上させる必要がある。

[0011]

そのためには、有機化合物と複合させた複合系化合物に含まれる、少なくとも高いキャ リア移動度や電気伝導率を有するナノチューブの分子や有機化合物の分子を、簡単な方法 によって、所定の方向に配向度をより向上させて密に良好に配向させることにより、ナノ チューブの混合充填密度やナノチューブ分子間の電子的な接合点密度をさらに向上させ、 電子やホールの流れをより滑らかにさせる必要がある。

[0012]

その内部の材料分子をより良好に密に配向させた、かつ有機材料の特質を有した複合系 化合物から形成した電気伝導率がさらに高い導電性薄膜や、上記複合系化合物から形成し た複合系半導体層を有したキャリア移動度がさらに高い半導体層の実現と、これらを利用 した微小な薄膜トランジスタや、これらを使用した高精細ペーパーライクディスプレイ、 超小型電子機器などが望まれている。

【非特許文献1】Phaedon Avouris、Chem. phys. 281, pp. 429-445 (2002), Fig. 6 "Carbon nanotub e electronics"

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0013]

非特許文献1では、薄膜トランジスタにおいて、ナノチューブを適度の分散密度で分散配置し、キャリア移動度が大きい値を有するナノチューブからなる半導体層を設けて構成している。しかし、その製造において、ナノチューブの分散密度を一定にして分散したり、さらに形状が極小のTFT構造において、ナノ構造の多数本のナノチューブを重ねずに並列配列させて固定することは製造プロセス的に困難であり、さらにプラスチック基板のようなしなやかな基板を使用してナノチューブのみからなるプロセスを進めることは困難であるという問題があった。

[0014]

また、キャリア移動度が低い高分子系有機半導体材料などの有機化合物とキャリア移動度が高いナノチューブとを混合して複合した複合系化合物を有する導電性薄膜を形成して、有機化合物とナノチューブのそれぞれの性質を補うことができる。しかし、上記複合系化合物からなる導電性薄膜あるいは半導体層の形成において、有機化合物とナノチューブとを単に混合するだけでは、略一次元形状のナノチューブ分子が互いにバラバラな方向に、従って疎に配列するので、あるいは配向処理によってナノチューブ分子を配向させてもその配向度が低い。従って、複合系化合物からなる導電性薄膜あるいは複合系半導体層は、ナノチューブ分子の混合充填密度やナノチューブ分子間の電子的な接合点密度が低いものになり、導電性薄膜や半導体層の電気伝導率やキャリア移動度を向上させるには限界があるという問題がある。

[0015]

本発明は、このような問題に鑑みなされたもので、有機材料の特質を有した複合系化合物内部の有機化合物の分子とナノチューブの分子をより良好に密に配向させて形成することにより、電気伝導率やキャリア移動度をさらに高くした導電性薄膜や半導体層の実現と、これらを利用した薄膜トランジスタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0016]

本発明は、前記課題を解決するために、以下の手段を採用した。

[0017]

すなわち、本発明の導電性薄膜は、金属性および半導体性の少なくとも1つの種を含むナノチューブ (NT)と液晶性有機化合物を少なくとも混合し、液晶性有機化合物の分子を配向させるとともに、ナノチューブの分子を配向させるように複合して形成することを要旨とする。具体的には、ナノチューブは、カーボンナノチューブ (CNT) であることを特徴とするものである。また、液晶性有機化合物がネマチック液晶相およびスメクチック液晶相の少なくとも1種を有していることを特徴とするものである。さらに具体的には、液晶性有機化合物は、電荷輸送の機能を有する化合物であることを特徴とするものである。

[0018]

これにより、本発明の導電性薄膜は、ナノチューブ(NT)と液晶性有機化合物を混合して複合した複合系化合物内部の液晶性有機化合物の分子を配向させるとともに、内部のナノチューブの分子をより良好に密に配向させ、ナノチューブ分子間の接点数を向上させて電荷輸送を良好に働かせるという簡便な方法により、有機材料の特質を有し、電気伝導率をさらに高くした導電性薄膜、あるいはキャリア移動度をさらに高くした半導体層とすることができる。

[0019]

また、詳細には、液晶性有機化合物は、ネマチック液晶相およびスメクチック液晶相の少なくとも 1 種を有し、1 (6 π 電子芳香族環)、m (1 0 π 電子芳香族環)及び/又は n (1 4 π 電子芳香族環)、(ただし、 $1+m+n=1\sim4$ 、1、及びn はそれぞれ $0\sim$

4の整数を表す)をコアに有することを特徴とするものである。また、さらに詳細には、液晶性有機化合物が2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、tーチオフェン環の何れか1種類またはそれ以上をコアに有し、且つほぼ棒状分子構造を有することを特徴とするものである。

[0020]

[0021]

また、本発明の画像表示装置は、本発明による導電性薄膜および薄膜トランジスタの少なくとも1種を少なくとも画素ごとに具備する画像表示装置とするものである。また、本発明の電子機器は、本発明による導電性薄膜および薄膜トランジスタの少なくとも1種を具備した半導体回路装置を有する電子機器とするものである。

[0022]

これにより、本発明の薄膜トランジスタは、その半導体層を、内部の材料分子をより良好に密に配向させるという簡便な方法により、かつ有機材料の特質を有した複合系化合物から形成させた複合系半導体層とすることにより、キャリア移動度をさらに高めた半導体層を有する薄膜トランジスタとすることができる。また、高いキャリア移動度を有する微小な形状の本発明による薄膜トランジスタや、高い電気伝導率を有する本発明による導電性薄膜を使用することにより、高精細な画像表示装置、微細な半導体回路装置、超小型の電子機器とすることができる。

[0023]

なお、以上に述べた各構成は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

【発明の効果】

[0024]

以上のように、本発明の導電性薄膜は、ナノチューブと液晶性有機化合物を混合して複合した複合系化合物内部の液晶性有機化合物の分子を配向させるとともに、内部のナノチューブの分子もより良好に密に配向させることになるので、有機材料の特質を有し、電気伝導率をさらに高くした導電性薄膜、あるいはキャリア移動度をさらに高くした半導体層とすることができる。

[0025]

本発明の薄膜トランジスタは、その半導体層を、内部の材料分子をより良好に密に配向させ、かつ有機材料の特質を有した複合系化合物から形成した複合系半導体層とするという簡便な方法により、キャリア移動度をさらに高めた半導体層を有する薄膜トランジスタとすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0026]

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、以下で説明する図面において、同一要素については同じ番号を付している。

[0027]

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1の導電性薄膜の作成工程の一部を示す断面概念図である。図1において、導電性薄膜1は以下のように作成される。図1(a)において、薄いガラス板やプラスチック基板などからなるフレキシブルな基板2の表面上に、間隙約5μmを挟んで金などにより対向した2つの電極3、4が設けられる。2つの対向する電極3、4にまたがって、あるいは少なくとも間隙を覆って、以下の金属性のカーボンナノチューブ6と液晶性有機化合物7を混合して複合して作成したものを含む複合系化合物8が、その中の液晶性有機化合物7が等方相の状態において塗布される。この時、図1(a)に示す如く、金属性のカーボンナノチューブ6の分子は等方相の液晶性有機化合物7の分子間でバラバラに疎に配列している状態にある。

[0028]

金属性のカーボンナノチューブ 6 には、例えば、($1\sim5$)* 10^3 Ω^{-1} c m $^{-1}$ の高い電気伝導率を有する直径 $1\sim10$ n m、長さ $1\sim5$ μ mのものを使用する。なお、使用するカーボンナノチューブは、上記形状や特性の範囲内でも範囲外でも構わない。

[0029]

液晶性有機化合物 7 は、(化1)に示す 2-7ェニルナフタレン誘導体である 8-PN $P-O_4$ を使用し、その液晶相の内、スメクチック相である S m A 相、あるいは S m E 相 の状態を利用するものである。 8-PN $P-O_4$ は、摂氏 129 度以上で等方相を示し、摂氏 125 度~摂氏 129 度の間で S m E 相を示す。

[0030]

【化1】

[0031]

次に、図1(b)において、液晶性有機化合物7が等方相で塗布された複合系化合物8の温度を徐々に下げることにより、液晶性有機化合物7をSmA相、あるいはSmE相の状態に保持する。SmA相、SmE相は、スメクチック相の中でも柔軟性結晶とも言える高次の分子配向秩序度を有する。ここで、上記複合系化合物8を塗布した後、その層上にロールコーター9などにより、ほぼ一定方向にずれ応力(剪断応力)を掛ける。分子配向秩序度が優れたスメクチック相のSmA相あるいはSmE相の状態にあって液晶性有機化合物7の8-PNP- O_4 分子は良好にホモジニアス配向する。良好に配向した8-PNP- O_4 分子に沿って、これと混合された金属性のカーボンナノチューブ6からなるナノチューブ分子を、その分子配向秩序度を向上させて密に配列配向させるという簡便な方法により、導電性薄膜1を形成する。これにより、複合系化合物8内において、金属性のカーボンナノチューブ6の分子は、配列方向をほぼ一方向に揃えて配列することができるようになり、その混合充填密度を向上させてより密に配向することにより、ナノチューブ分子間の電子的な接合点密度を高くすることができる。

[0032]

実験の結果、有機材料の特質を有し、上述の方法により、金属性のカーボンナノチュープ6と液晶性有機化合物 7 を混合して複合して作成したものを含む複合系化合物 8 の分子配向秩序度を従来よりより向上させて形成した導電性薄膜 1 は、約 5 * 1 0 2 Ω^{-1} c m $^{-1}$ という高い値の電気伝導率を得た。

[0033]

これに対して、同じカーボンナノチューブ材料を使用し、従来技術によって作成された

複合系化合物から形成した、配向度が低い導電性薄膜は、約10Ω^{−1} cm^{−1} という低 い値の電気伝導率であった。

[0034]

上記により、本発明の導電性薄膜は、これを形成する複合系化合物内部の液晶性有機化 合物の分子を配向させるとともに、混合したカーボンナノチュープ分子もより良好に密に 配向させてその充填密度を向上させることにより、カーボンナノチューブ分子間の電子的 な接合点密度を高くでき、有機材料の特質を有した導電性薄膜の電気伝導率をさらに高く できる。この導電性薄膜により、微小な回路デバイスや高性能電子デバイスなどの部品や 配線材料として、優れた特性を持つ低温プロセスが可能な有機系の導電性薄膜として提供 することができる。

[0035]

本実施の形態1において、液晶性有機化合物である2-フェニルナフタレン誘導体のス メクチック相のSmA相あるいはSmE相を利用したが、SmB相などの液晶相でも同様 に実施可能である。

[0036]

また、液晶性有機化合物として、2-フェニルナフタレン誘導体である8-PNP-O 4 を使用したが、8-PNP-O12のSmA相あるいはSmB相のスメクチック相や、 5-PNP-O1が有するネマチック相でも構わない。

[0037]

また、上記で液晶性有機化合物として2-フェニルナフタレン誘導体を使って説明した が、分子配向秩序度が高いネマチック相やスメクチック相を有する液晶性有機化合物であ れば構わない。

[0038]

また、上記でナノチューブとして、金属性のカーボンナノチューブのみを使用するとし て説明したが、半導体性のナノチューブが混合されているナノチューブを使用しても構わ ない。

[0039]

(実施の形態2)

図2は、本発明の実施の形態2の導電性薄膜の半導体層である複合系半導体層の作成工 程の一部を示す断面概念図である。図2において、半導体層14としての複合系半導体層 23は以下のように形成される。あらかじめ、少なくとも基板2上において、後述する図 3に示す構成と同じように相対して設けたソース電極16、ドレイン電極17の少なくと も一部と間隙を覆って、少なくともチャネル(図示省略)を形成する部分の表面に形成し たポリイミド膜や単分子膜などの配向膜(図示省略)を、ラビング法などで所定の方向に 配向処理する。その後、半導体性のカーボンナノチューブ26と液晶性有機半導体化合物 27を混合して複合したものを含む複合系化合物28を基板2上に塗布し、あるいはソー ス電極16、ドレイン電極17に挟まれて、液晶性有機半導体化合物27の上に設けたゲ ート絶縁膜13との間に注入する。

[0040]

半導体性のカーボンナノチューブ26は、例えば、キャリア移動度が約1000cm~ /V s 、直径 1 ~ 5 n m 、長さ約 1 μ m のものを使用する。これらの半導体性のカーボン ナノチューブ26は、金属性および半導体性が混合した混合系のナノチューブから選別さ れたものである。

[0041]

液晶性有機半導体化合物27は、実施の形態1における(化1)に示す化合物の2-フ ェニルナフタレン誘導体である8-PNP-O4を使用し、その液晶相の内、スメクチッ ク相であるSmA相あるいはSmE相の状態を利用するものである。

[0042]

そして、基板2上に、液晶性有機半導体化合物27を等方相の状態で、半導体性のカー ボンナノチュープ26と混合して複合した複合系化合物28を塗布する。そして、温度を 下げることにより液晶性有機半導体化合物27をSmA相あるいはSmE相の状態に保持する。

[0043]

上記により、少なくとも基板 2 上において、それに形成された配向膜(図示省略)をラビング法などで所定の方向に配向処理しているので、分子配向秩序度が優れたスメクチック相の S m A 相あるいは S m E 相の状態にある液晶性有機半導体化合物 2 7 の 8 ー P N P ー O 4 分子が良好に配向するとともに、良好に配向した 8 ー P N P ー O 4 分子に従って、これと混合された半導体性のカーボンナノチューブ 2 6 からなるナノチューブ分子が、その分子配向秩序度を向上させて密に配列して、半導体層 1 4 としての複合系半導体層 2 3 が形成される。

[0044]

特に、液晶性有機半導体化合物 27 は、電荷輸送の機能を有する化合物であり、(化 1)に示す $8-PNP-O_4$ のSmE 相からなる液晶性有機半導体化合物 27 はそれ自体で、キャリア移動度がホール、電子、ともに、 10^{-2} c m^2 / V s という値を得ている。この値は、ホールのキャリア移動度が a-S i : H のそれに匹敵し、電子のキャリア移動度が分子性結晶を除いた有機化合物中で最大の値に近いものが得られるということを意味している。

[0045]

これにより、複合系半導体層 2 3 内において、半導体性のカーボンナノチューブ 2 6 の 分子の混合充填密度が向上してより良好に密に配向させることにより、ナノチューブ分子間における電子的な接合点密度を高くすることができる。

[0046]

実験の結果、有機材料の特質を有し、上述の方法により、半導体性のカーボンナノチューブ26と液晶性有機半導体化合物27を混合して複合して作成したものを含む複合系化合物28の分子配向秩序度を従来よりより向上させるという簡便な方法によって形成した導電性薄膜の半導体層14である複合系半導体層23は、約350cm²/Vsという高い値のキャリア移動度を得た。

[0047]

これに対して、同じ特性の半導体性のカーボンナノチューブ材料を使用した従来の複合系半導体材料から従来技術によって形成された、配向度が低い複合系半導体層のキャリア移動度は、約0.6 c m² / V s という低い値のものであった。

[0048]

(実施の形態3)

図3は、本発明の実施の形態3の薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図である。図2と同じ構成のものは、同じ番号を付与している。図3において、薄膜トランジスタ10は、ソース電極16、ドレイン電極17を金などの電極材料により基板2上にパターン形成し、次に半導体層14として複合系半導体層23を後述の如く形成し、次に酸化シリコンやポリフッ化ビニリデン系有機化合物などによりゲート絶縁膜13を、金などによりゲート電極15を薄膜作成技術、フォトリソ技術、リフトオフ技術などによってそれぞれ順次パターン形成し、ゲート電極15をトップに形成したトップゲート型の薄膜トランジスタ10として形成して構成している。保護膜などは簡便のために図示していない。

[0049]

図3において、半導体層14としての複合系半導体層23は以下のように形成される。 あらかじめ、少なくとも基板2上において、相対して設けたソース電極16、ドレイン電 極17の少なくとも一部と間隙を覆って、少なくともチャネル(図示省略)を形成する部 分の表面に形成したポリイミド膜や単分子膜などの配向膜(図示省略)を、ラビング法な どで所定の方向に配向処理する。そして、半導体性のカーボンナノチューブ26と液晶性 有機半導体化合物27を混合して複合したものを含む複合系化合物28を基板2上に塗布 する。そして、薄膜トランジスタ10のチャネル(図示省略)の位置を中央にして、ソー ス電極16とドレイン電極17に挟まれて、半導体層14の上にゲート絶縁膜13を設け る。そして、基板2と上記ゲート絶縁膜13との間に上記複合系化合物28を注入する。 [0050]

半導体性のカーボンナノチューブ26には、例えば、混合系のカーボンナノチューブか ら選別された、キャリア移動度が約1000cm²/Vs、直径1~5nm、長さ約1μ mのものを使用した。

[0051]

液晶性有機半導体化合物27は、実施の形態1における(化1)に示す2-フェニルナ フタレン誘導体の分子化合物である8-PNP-O4を使用し、その液晶相の内、スメク チック相であるSmA相あるいはSmE相の状態を利用したものである。8-PNP-O 4 は、摂氏129度以上で等方相を示し、摂氏125度~摂氏129度の間でSmA相を 示し、摂氏55度~摂氏125度の間でSmE相を示す。

[0052]

そして、基板2上において、液晶性有機半導体化合物27を等方相の状態で、半導体性 のカーボンナノチューブ26と混合して複合した複合系化合物28を塗布する。そして、 温度を下げることにより液晶性有機半導体化合物27をSmA相あるいはSmE相の状態 に保持する。

[0053]

SmA相、SmE相は、スメクチック相の中でも柔軟性結晶とも言える高次の分子配向 秩序度を有する。上記により、少なくとも基板2上において、それに形成された配向膜(図示省略)をラビング法などで所定の方向に配向処理しているので、分子配向秩序度が優 れたスメクチック相のSmA相あるいはSmE相の状態にある液晶性有機半導体化合物 2 7の8-PNP-O4分子が良好に配向するとともに、これに混合された半導体性のカー ボンナノチューブ26からなるナノチューブ分子が、良好に配向した8-PNP-O4分 子に従って、その分子配向秩序度を向上させて密に配列して、半導体層14としての複合 系半導体層23が形成される。これにより、複合系半導体層23内において、電荷輸送の 機能を有する化合物である液晶性有機半導体化合物27の分子を良好に配向させるととも に、半導体性のカーボンナノチューブ26をより良好に密に配向させてその混合充填密度 を向上させ、ナノチューブ分子間における電子的な接合点密度を高くして良好な半導体層 とすることができる。

[0054]

実験の結果、本実施の形態3において、薄膜トランジスタ10は、半導体層14として 、有機材料の特質を有し、分子配向秩序度を従来より向上させた複合系半導体層23を形 成することにより、薄膜トランジスタ10のチャネルにおいて約350cm² /Vsとい う高い値のキャリア移動度を得た。

[0055]

これに対して、同じ特性の半導体性のカーボンナノチューブ材料を使用した従来の複合 系半導体材料から従来技術によって形成された、配向度が低い複合系半導体層による薄膜 トランジスタのチャネルのキャリア移動度は、約0.6cm²/Vsという低い値のもの であった。

[0056]

本実施の形態3により、本発明における複合系半導体層による半導体層を有する薄膜ト ランジスタは、これを形成する複合系半導体層内部の液晶性有機半導体化合物の分子を配 向させるとともに、混合された半導体性のカーボンナノチュープ分子もより良好に密に配 向させてその充填密度を向上させるという簡便な方法により、半導体性のカーボンナノチ ユーブ分子間の電子的な接合点密度を高くでき、有機材料の特質を有した半導体層のキャ リア移動度をさらに高くできる。半導体層である上記複合系半導体層による薄膜トランジ スタは、微小な回路デバイスや高性能電子デバイスなどに適用でき、優れた特性を持つ低 温プロセスが可能な有機系の半導体層を有する薄膜トランジスタとして提供することがで きる。

[0057]

また、液晶性有機半導体化合物と半導体性のカーボンナノチューブとを複合した複合系 半導体層を有する半導体層による薄膜トランジスタのチャネルのキャリア移動度は、上記 液晶性有機半導体化合物のみの場合の低いキャリア移動度よりもより高くすることができ る。薄膜トランジスタのオン時においては、複合系半導体層における電流は半導体性のナ ノチューブ分子の中を流れ、近接した短距離間に配置されたナノチューブ分子間において は、周囲の液晶性有機半導体化合物の分子の中を電流が流れる。従って、キャリア移動度 やオン特性が、液晶性有機半導体化合物や有機半導体化合物のみのそれより大幅に改善し た薄膜トランジスタとすることができる。

[0058]

また、本発明の薄膜トランジスタは、ゲート絶縁膜13と、ゲート絶縁膜13と接触し て設けた半導体層14と、ゲート絶縁膜13の一方の側に接触して半導体層14とは反対 側に設けたゲート電極15と、半導体層14の少なくとも一方の側に接触してゲート電極 15に対して位置合わせしてゲート電極15を挟むようにして設けたソース電極16、ド レイン電極17とを含む薄膜トランジスタであって、半導体層14が、少なくとも液晶性 有機半導体化合物27と半導体性のナノチューブとを複合して形成した複合系半導体層2 3であるように構成したものである。

[0059]

本発明における薄膜トランジスタは、上記図3に示すような、ゲート電極15をゲート 絶縁膜13上に基板2とは反対側のトップに設けたトップゲート型の薄膜トランジスタで も、また、図4に示すような図3とは別の構成である、ゲート電極15を基板2上、ある いはボトムに設けたボトムゲート型の薄膜トランジスタのいずれでも適用が可能である。

[0060]

図4において、基板2の上にゲート電極15、その上にゲート絶縁膜13を設ける。そ して、ゲート絶縁膜13の上にこれを挟むように、ソース電極16、ドレイン電極17を 対向させて設ける。次に、少なくともゲート絶縁膜13の上に、その2つの対向するソー ス電極16、ドレイン電極17にまたがって、あるいは少なくとも間隙を覆って、半導体 性のカーボンナノチュープ26と液晶性有機半導体化合物27を混合して複合したものを 含む複合系化合物28をソース電極16、ドレイン電極17にまたがって、あるいは少な くとも間隙を覆って、ゲート絶縁膜13上に塗布する。そして、例えば、液晶性有機半導 体化合物27がスメクチック相を呈する場合において、その層上にロールコーター(図示 省略)などによりほほ一定方向にずれ応力(剪断応力)を掛ける。これにより、複合系半 導体層23内において、液晶性有機半導体化合物27の分子を良好に配向させるとともに 、半導体性のカーボンナノチューブ26をより良好に密に配向させてその混合充填密度を 向上させることができ、ナノチューブ分子間における電子的な接合点密度を高くすること ができる。これにより、薄膜トランジスタ30は、半導体層14として、有機材料の特質 を有し、分子配向秩序度を従来より向上させた複合系半導体層23を形成することにより 、ボトムゲート型の薄膜トランジスタ30のチャネルにおいて高い値のキャリア移動度を 得ることができる。

[0061]

また、本発明の実施の形態における薄膜トランジスタの作成において、ゲート電極、ソ ース電極、ドレイン電極に使用できる物質は、電気導電性で、基板や半導体と反応しない ものならば使用可能である。ドープしたシリコンや、金、銀、白金、プラチナ、パラジウ ムなどの貴金属や、リチウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ金属 やアルカリ土類金属の他に、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデンなどの金 属、また、それらの合金も使用できる。その他、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリア ニリン、ポリフェニレンビニレンなどの導電性の有機物も使用できる。特に、ゲート電極 は他の電極よりも電気抵抗が大きくても動作可能であるので、製造を容易にするためにソ ース電極、ドレイン電極とは異なる材料を使用することも可能である。これらの電極は、 特に必要ではないが室温あるいは室温に近い温度で被着形成する室温プロセスが可能であ る。

[0062]

また、上記ゲート絶縁膜は、電気絶縁性で、基板や電極、半導体と反応しないものならば使用可能である。基板として先に例示した柔軟なもの以外に、シリコン上に通常のシリコン酸化膜をゲート絶縁膜として用いるのも可能であるし、さらに、酸化膜形成後に樹脂などの薄層を設けてもゲート絶縁膜として機能する。また、ゲート絶縁膜として、基板や電極と異なる元素で構成される化合物をCVDや蒸着、スパッタなどで堆積したり、溶液で塗布、吹き付け、電解付着してもよい。また、薄膜トランジスタのゲート電圧を下げるために、誘電率の高い物質をゲート絶縁膜として用いることも知られており、強誘電性化合物や強誘電体ではないが誘電率の大きな化合物を用いてもよい。さらに、無機物に限らず、ポリフッ化ビニリデン系やポリシアニン化ビニリデン系などの誘電率の大きな有機物でもよい。

[0063]

なお、本発明の実施の形態において、液晶性有機半導体化合物である2ーフェニルナフタレン誘導体化合物のスメクチック相のSmA相あるいはSmE相を利用したが、SmB相などの液晶相でも同様に実施可能である。また、液晶性有機半導体分子の化合物として、2ーフェニルナフタレン誘導体である8ーPNP-O4を使用したが、8ーPNP-O12のスメクチック相でも構わない。

[0064]

また、液晶性有機半導体化合物として2-7ェニルナフタレン誘導体を使って説明したが、液晶性有機半導体化合物がネマチック液晶化合物およびスメクチック液晶化合物の少なくとも 1種を有していて、 $1(6\pi \mathbb{R} \mathbb{R})$ 、 $m(10\pi \mathbb{R} \mathbb{R})$ 及び/又は $n(14\pi \mathbb{R} \mathbb{R})$ 天活族環)、(ただし、 $1+m+n=1\sim 4$ 、1、及びn はそれぞれ $0\sim 4$ の整数を表す)をコアに有し、上記の各芳香族が、それぞれ同一または異なる組み合わせで、直接、あるいは炭素一炭素二重結合または炭素一炭素三重結合を介して連結器で連結されているものであれば構わない。

[0065]

 6π 電子系芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トロポロン環、 10π 電子系芳香環としては、例えば、ナフタレン環、アズレン環、ベンゾフラン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、 14π 電子系芳香環としては、例えば、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。中でも2-フェニルナフタレン環、ビフェニル環、ベンゾチアゾール環、t-チオフェン環の何れか1種類またはそれ以上をコアに有し、かつ棒状分子構造を有する液晶性有機化合物が好ましく、さらに2-フェニルナフタレン環をコアに有し、ベンゼン環、およびナフタレン環の各々がアルキル基、アルコキシ基等の側鎖を有し、かつ棒状分子構造を有する液晶性有機化合物が好ましい。

[0066]

また、本発明において、分子配向秩序度がより高いネマチック相や上記他のスメクチック相を有する液晶性有機化合物や液晶性有機半導体化合物であれば構わない。

[0067]

また、本発明の実施の形態において、液晶性有機化合物材料あるいは液晶性有機半導体化合物材料とナノチューブ材料とは混合比率を調整して混合し複合され、ナノチューブの混合比率は、全体に対して体積比で30~90%が良い。望ましくは、50~70%のナノチューブ混合比率によって形成された導電性薄膜、半導体層および薄膜トランジスタはさらに良好な特性を示し、また、その作成プロセスにおいて扱いやすい材料とすることができる。しかし、最適な混合比率は、使用材料や工程条件や所望の特性により、上記混合比率範囲以外にも適宜変えることができる。

[0068]

また、本発明の導電性薄膜あるいは半導体層は、少なくとも有機材料の特質を生かした 有機系の電子材料として、液晶性有機化合物あるいは液晶性有機半導体化合物と無機系材

料であるナノチューブとを混合して配向度を向上させて複合した複合系化合物で形成する ことにより、そのキャリア移動度や電気伝導率をさらに向上させるものである。液晶性有 機半導体化合物とキャリア移動度や電気伝導率が髙い値を有するカーボンナノチューブ材 料とを混合し、これらの組成分子を良好に配向させて複合化することにより、液晶性有機 半導体化合物や有機半導体化合物のみの場合における低いキャリア移動度を、より高いキ ャリア移動度へ向上させることができ、薄膜トランジスタのチャネル形状などの設計自由 度をさらに高めることができる。

[0069]

また、上記基板としては、フレキシブルな曲げることが可能なプラスチック板や薄いガ ラス基板の他に、薄い厚さのポリイミドフィルムなどのしなやかな性質を有する樹脂フィ ルムなどの基板も使用できる。例えば、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、 ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等が用いられる 。これにより、プラスチックや樹脂フィルムを基板としたしなやかなフレキシブルなペー パーディスプレイあるいはシートディスプレイなどの用途を開くことができる。

[0070]

また、ナノチューブは、将来において、カーボン他の材料からなるナノチューブも使用 できる可能性がある。

[0071]

また、本発明の薄膜トランジスタの半導体層が、少なくとも液晶性有機半導体化合物と ナノチューブを複合してさらにその配向度を良好に形成した複合系半導体層であるように していることにより、オン状態、オフ状態とも、液晶性有機半導体化合物のみとナノチュ ーブのみの場合における特性の従来における中間値よりさらに高い値になるので、オン、 オフの片方の特性が不十分な場合の改善がさらに可能となる。例えば、キャリア移動度が 低い液晶性有機半導体化合物による薄膜トランジスタの場合、そのゲート幅は約数百μm の形状が必要となる。また、キャリア移動度が極めて高い半導体性のナノチューブによる 薄膜トランジスタでは、約0.1 μ mの極微のゲート幅となり、どちらも設計上実用的で はない。これに対して、液晶性有機半導体とナノチューブとを複合して配向良く形成した 複合系半導体層におけるキャリア移動度は、両者の従来における中間値よりさらに高い値 であり、数μ m程度の実用的なゲート幅で設計製作でき、長く広いチャネル領域も使える ので、オン、オフ時の導電率に合わせてチャネル形状の設計の自由度がさらに高くなる。

[0072]

上記で、本発明の薄膜トランジスタの複合系半導体層は、液晶性有機半導体と半導体性 のカーボンナノチューブとが配向良く複合された構成のものとなり、それぞれの上記従来 の欠点をさらに補い、長所をより強化したものとすることができる。

[0073]

図5は、本発明の薄膜トランジスタを含む半導体回路装置を利用した一例の画像表示装 置を示す概念図である。図5において、実施の形態3における複合系半導体層を半導体層 として有する薄膜トランジスタ(図示省略)を、少なくとも画素のスイッチング素子(図 示省略)として複数個を多数配置して設け、アクティブマトリックス型の画像表示装置5 1 (ディスプレイ)を構成する。これにより、プラスチック基板52などの上に、マトリ ックス型に配置した複数本の電極53、54の各交差点55近傍に配置した微細な上記薄 膜トランジスタ(図示省略)からなるスイッチング素子(図示省略)で情報信号を良好な 特性でON/OFFすることができる。これにより、しなやかな基板を使用した高精細な 画像表示装置である、リライタブル可能なペーパーライク電子ディスプレイやシートディ スプレイとすることができる。また、上記導電性薄膜や薄膜トランジスタ(図示省略)を 含む半導体回路装置として、ディスプレイの周辺の駆動回路 5 6 、 5 6 a や制御回路 5 7 (コントローラ) として使用することにより、ディスプレイパネル58と上記回路を一体 で製作することになるので、ナノチューブのみの場合より、機械的信頼性的に向上したし なやかなリライタブル可能なペーパーライク電子ディスプレイやシートディスプレイなど の画像表示装置とすることができる。

[0074]

上記において、アクティブマトリックス型のディスプレイパネルとして、ペーパーライクあるいはシート状のディスプレイパネルとして、液晶表示方式、有機EL方式、エレクトロクロミック表示方式(ECD)、電解析出方式、電子粉流体方式や干渉型変調(MEMS)方式などによるディスプレイパネル方式を使うことができる。

[0075]

また、情報を記録するICと無線通信用のアンテナで構成する超小型装置、すなわち、 使い捨ての無線周波数ICタグ(RFIDタグ)などのIC部の駆動回路や制御回路ある いは記憶回路に、上記導電性薄膜や薄膜トランジスタを一体で形成して適用させることも 可能である。これにより、シリコンチップで構成された従来の無線周波数ICタグより、 全体がしなやかで壊れにくい無線周波数ICタグを構成することができる。

[0076]

また、上記導電性薄膜や薄膜トランジスタを含んだ半導体回路装置により、携帯機器や使い捨て機器、あるいはその他の電子機器などに適用させることもできる。

【産業上の利用可能性】

[0077]

本発明の導電性薄膜あるいは半導体層は、液晶性有機化合物の分子を配向させるとともに、内部のカーボンナノチューブの分子をより良好に密に配向させて複合し、電気伝導率をさらに高くし、あるいはキャリア移動度をもさらに高くすることができる。さらにこれを半導体層として形成した薄膜トランジスタは、より微細化高性能化することができ、これらを使用した半導体回路装置をより超小型化高性能化させることができる。これらのデバイスを使用して、ペーパーライクあるいはシート状などの画像表示装置や、小型高性能半導体回路装置を使用した携帯機器や、無線ICタグなどの使い捨て機器、あるいはその他の電子機器、ロボット、超小型医療器具、その他の産業分野に利用することができ、その産業上の利用可能性は非常に広く且つ大きい。

【図面の簡単な説明】

[0078]

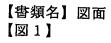
- 【図1】本発明の実施の形態1の導電性薄膜の作成工程の一部を示す断面概念図
- 【図2】本発明の実施の形態2の半導体層の作成工程の一部を示す断面概念図
- 【図3】本発明の実施の形態3の薄膜トランジスタの構成を示す断面概念図
- 【図4】本発明の実施の形態3の薄膜トランジスタの別の構成を示す断面概念図
- 【図5】本発明の薄膜トランジスタを含む半導体回路装置を利用した一例の画像表示 装置を示す概念図
- 【図 6 】従来例のカーボンナノチューブを使用した薄膜トランジスタの構成を示す断 面概念図

【符号の説明】

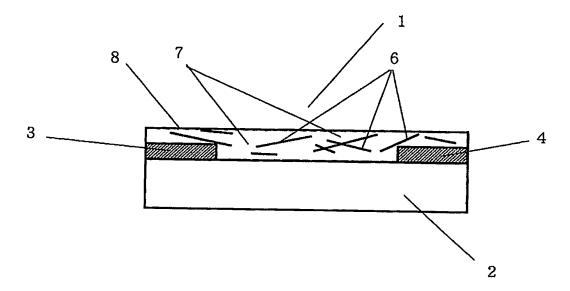
[0079]

- 1 導電性薄膜
- 2,61 基板
- 3,4 電極
- 6 金属性のカーボンナノチューブ
- 7 液晶性有機化合物
- 8 複合系化合物
- 9 ロールコーター
- 10,30,60 薄膜トランジスタ
- 13,62 ゲート絶縁膜
- 14,63 半導体層
- 15 ゲート電極
- 16,64 ソース電極
- 17,65 ドレイン電極

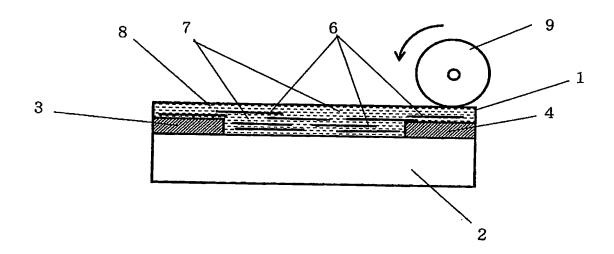
- 23 複合系半導体層
- 26 半導体性のカーボンナノチューブ
- 27 液晶性有機半導体化合物
- 28 複合系化合物
- 51 画像表示装置
- 52 プラスチック基板
- 53,54 電極
- 5 5 交差点
- 56,56a 駆動回路
- 57 制御回路
- 58 ディスプレイパネル
- 66,67 コンタクト部



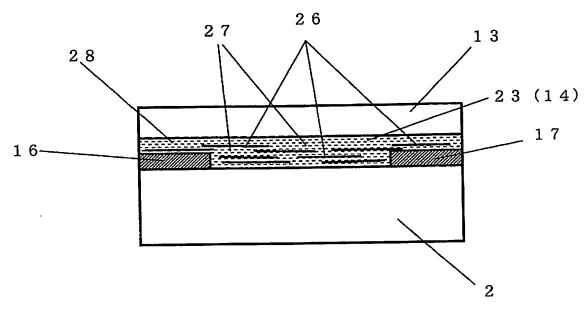
(a)



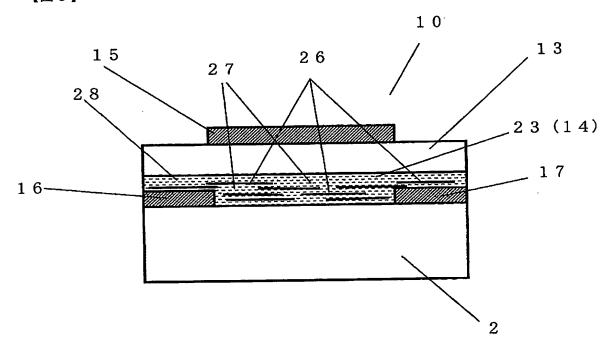
(b)



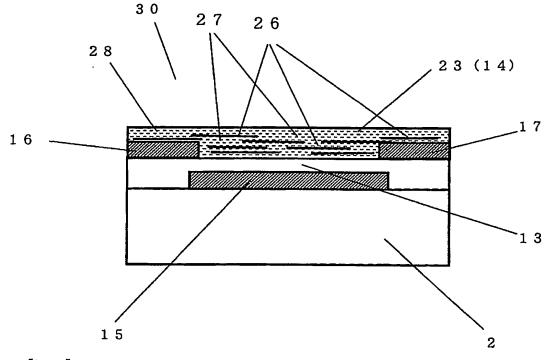




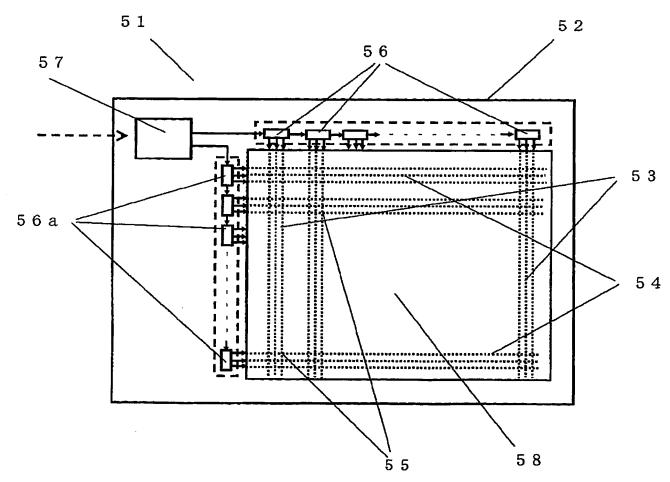
【図3】



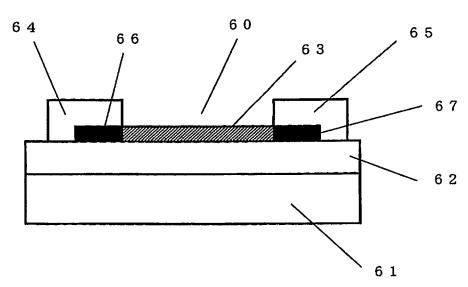


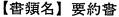


【図5】









【要約】

【課題】有機材料の特質を有した複合系電子材料の内部の有機電子材料分子とナノチュープ分子をより良好に密に配向させて形成することにより、電気伝導率やキャリア移動度をさらに高くした導電性薄膜を提供することを目的とする。

【解決手段】基板2の上に、間隙を挟んで設けた電極3、4にまたがって塗布された複合系化合物8の中の液晶性有機化合物7をスメクチック相の状態に保持し、ロールコーター9による剪断応力を加えることにより、分子配向秩序度が優れたスメクチック相の状態にあって液晶性有機化合物7が良好に配向するとともに、これに混合された金属性のカーボンナノチューブ6からなるナノチューブ分子を、その分子配向秩序度を向上させて密に配列させて、導電性薄膜1を形成するように構成する。

【選択図】図1

特願2003-370384

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月28日

住所

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社